

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-162771

(43)Date of publication of application : 18.06.1999

(51)Int.Cl.

H01G 4/12

H01G 4/30

(21)Application number : 09-323347

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 25.11.1997

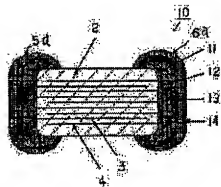
(72)Inventor : IEMURA TSUTOMU
KAWASAKI YOSHINORI

(54) LAMINATED CERAMIC CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent a capacitor body from being cracked and external electrodes from peeling off.

SOLUTION: A laminated ceramic capacitor has external electrodes 5a and 6a formed at the both ends of a capacitor body 2 wherein internal electrodes 3 and 4 are arranged via ceramic layers, and the external electrodes 5a and 6a are configured by forming electrode layers 11 formed by sequentially laminating a conductive paste of Ag or Ag alloy by dipping and baking it, conductive epoxy thermosetting resin layers 12, nickel plating layers 13, and tin group layers 14.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-162771

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月18日

(51) Int.Cl.⁸H 0 1 G 4/12
4/30

識別記号

S 5 2
3 0 1

F I

H 0 1 G 4/12
4/303 5 2
3 0 1 C
3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平9-523347

(22) 出願日

平成 9 年(1997) 11月25日

(71) 出願人

000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田扇形町 6 番地

(72) 発明者

家村 努

鹿児島県国分市山下町 1 番 1 号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内

(72) 発明者

河崎 秀範

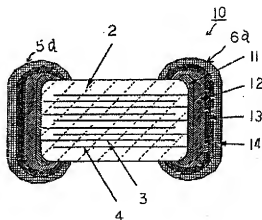
鹿児島県国分市山下町 1 番 1 号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内

(54) 【発明の名称】 積層セラミックコンデンサ

(57) 【要約】

【課題】 コンデンサ本体にクラックが発生しない、外部電極が剥離しない。

【解決手段】 セラミック層を介して内部電極 3、4 を配設してなるコンデンサ本体 2 の両端面に外部電極 5 a、6 a を形成した積層セラミックコンデンサ 1 0 であって、外部電極 5 a、6 a は A g または A g 合金からなる導電ペーストをディッピングして塗布し、それを焼き付けた電極層 1 1 と、導電性のエポキシ系熱硬化性樹脂層 1 2 と、ニッケルメッキ層 1 3 と、スズ系層 1 4 とを順次積層した層構成である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】第1内部電極群と第2内部電極群との間にそれぞれ誘電体層を介して交互に積層してコンデンサ本体を形成するとともに、第1内部電極群の端をコンデンサ本体の一方端面に、第2内部電極群の端をその他端面に露出させ、両者端面にそれぞれ外部電極を形成した積層セラミックコンデンサであって、該外部電極は焼き付け電極層と、金属粉末を含有する導電性のエポキシ系熱硬化性樹脂層と、ニッケルメッキ層と、スズまたは半田のメッキ層とを順次積層してなることを特徴とする積層セラミックコンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は外部電極を改善した積層セラミックコンデンサに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来の積層セラミックコンデンサを図3により説明する。同図は積層セラミックコンデンサ1の断面図であって、チタン酸バリウムなどの誘電体からなるセラミック焼結体のコンデンサ本体2で構成され、このコンデンサ本体2の内部にはセラミック層（誘電体層）を介して、A_gまたはA_g-P_d合金などの貴金属材料あるいはニッケル（Ni）などの卑金属材料からなる内部電極3、4が電設されている。そして、内部電極3は外部電極5に、内部電極4は外部電極6に電気的に導通接続されている。

【0003】外部電極5、6はそれぞれ三層構造の電極層から構成されている。すなわち、コンデンサ本体2の表面にA_gまたはA_g-P_d合金からなる導電ペーストを塗布し、そして、焼き付けることで形成された電極層7があり、この電極層7の表面に半田食われが生じ難い材料からなるニッケルメッキ層8が形成され、さらにニッケルメッキ層8の上にスズ（Sn）または半田（Sn-Pb合金）からなる電極層9が形成されている。

【0004】また、他の技術が特開昭58-40161号公報および特開平4-257211号公報に提案されている。

【0005】前者の技術によれば、絶縁体基板の端部や回路素子の両側に導電ペーストよりなした導電層を設け、その上にA_g-ガラス系等の導電性樹脂層を介して導電層を設けた構成であり、その導電性樹脂層を外側の導電層に対する密着強度を高め、部品の交換可能回数を向上させている。

【0006】後者の特開平4-257211号公報においては、チップ型電子部品本体の外側に内部電極と導通する引出し電極を設け、この引出し電極上にエポキシ／フエノール系の熱硬化性樹脂からなる緩衝材層を覆い、さらにメッキ層を設けた構成であって、これによって外部からの機械的および熱的なストレスを吸収している。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、図3の積層セラミックコンデンサ1によれば、上記電極層7を焼き付けによって形成させるので、外部電極5、6とコンデンサ本体2との接合部、とくに外部電極5、6の周辺部分に金属粉末の焼結析出、誘電体層そのガラス成分の拡散によってストレスが生じ、そのため、この積層セラミックコンデンサ1を回路基板上に実装したものに對し、温度サイクル試験や熱衝撃試験のような急激な熱変化を受けた場合、あるいはそのような厳しい環境のもとでは、誘電体層、外部電極5、6、半田、回路基板、各々の熱膨張係数差により応力吸収が不十分となり、外部電極5、6の周辺部の残留ストレス部からコンデンサ本体2にクラックが発生し、その結果、積層セラミックコンデンサ1が機能しなくなっていた。

【0008】他方、特開昭58-40161号公報と特開平4-257211号公報のように導電性樹脂層を形成した各技術においては、外部電極に對し、本体から外側に向けられた応力が増加すると、導電性樹脂層において部分的な剝離が生じやすく、そのために実装基板との固着力が低下し、チップ自体が脱落していった。

【0009】したがって本発明は上記事情に鑑みて完成されたものであり、その目的は冷熱サイクルなどの過激な温度環境にあって応力が生じても、コンデンサ本体にクラックが発生せず、しかも、外部電極の剝離が生じない高品質かつ高信頼性の積層セラミックコンデンサを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の積層セラミックコンデンサは、第1内部電極群と第2内部電極群との間にそれぞれ誘電体層を介して交互に積層してコンデンサ本体を形成するとともに、第1内部電極群の端をコンデンサ本体の一方端面に、第2内部電極群の端をその他端面に露出させ、両者の端面にそれぞれ外部電極を形成した構成であって、この外部電極は焼き付け電極層と、金属粉末を含有する導電性のエポキシ系熱硬化性樹脂層と、ニッケルメッキ層と、スズまたは半田のメッキ層とを順次積層してなることを特徴とする。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の積層セラミックコンデンサを図1と図2により詳述する。図1は本発明の積層セラミックコンデンサ10の断面構造を示し、図2は本発明の他の積層セラミックコンデンサ10aの断面構造を示す。なお、これらの図において従来の積層セラミックコンデンサ1と同一箇所には同一符号を付す。

【0012】図1の積層セラミックコンデンサ10においては、チタン酸バリウムなどの誘電体からなるコンデンサ本体2の内部にセラミック層を介して、前記第1内部電極群と第2内部電極群として、それを構成するP_dまたはA_g-P_d合金などの貴金属材料あるいはニッ

ケル(Ni)などの卑金属材料からなる内部電極3、4を設けている。

【0013】上記構成のコンデンサ本体2を作製するには、セラミックグリーンシート of 所定の領域に内部電極となる金属粉末のペーストを多数の長方形が規則的に並ぶように印刷し、この印刷シートを所定の枚数を積層し、そして、これら積層方向にある寸法に切断してチップ材を形成し、ついでこのチップ材を所定の雰囲気、温度で焼成して作製する。

【0014】つぎに上記構成のコンデンサ本体2の両端面に外部電極5a、6aを形成する。コンデンサ本体2の表面にAgまたはAg合金からなる導電ペーストをディッピングして塗布する。そして、塗布した導電ペーストを所定の雰囲気および温度で焼き付け、前記焼き付け電極層としての電極層11を形成する。そして、電極層11の表面に導電性のエポキシ系熱硬化性樹脂層12を形成し、その上に半田食われが生じ難い材料からなるニッケルメッキ層13を電解メッキなどで形成し、さらにスズ(Sn)または半田(Sn-Pb合金)などの材料からなるスズまたは半田のメッキ層14(以下、スズ系層と略称する)を形成する。

【0015】上記エポキシ系熱硬化性樹脂層12は、エポキシ系熱硬化性樹脂の導電性樹脂ペーストを塗布、乾燥、硬化の各工程を順次経て形成する。

【0016】この導電性樹脂ペーストは金属粉末とエポキシ系樹脂(バインダー)と硬化剤との混合組成物、またはこれに有機媒体を入れた混合組成物であって、金属粉末と熱硬化性樹脂組成成分は100:5~100:45の重量比で配合されたものである。

【0017】上記金属粉末は金、銀、白金、パラジウム、ロジウム、ニッケル、銅を単独もしくは組み合わせて用いる。

【0018】エポキシ系樹脂(バインダー)は分子中に2個またはそれ以上のエポキシ基を有する化合物からなり、硬化剤または触媒の作用で硬化する。そして、このエポキシ系樹脂はビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の液状エポキシ樹脂より選択する。

【0019】硬化剤にはポリアミド硬化剤、脂肪族ポリアミン硬化剤、環状脂肪族ポリアミン硬化剤、芳香族ポリアミン硬化剤、ジシアジアミド等を使用する。

【0020】上記有機媒体として、エタノール、1,n-プロパノール、ブタノールなどの脂肪族アルコール、あるいは、これらアルコールのエステル、たとえばアセテート、プロピオネートなどがある。さらにメチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテートなどのカルビトール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、

テレピン、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、メチルペンタノンなどの炭化水素系溶媒が挙げられる。

【0021】かかる導電性樹脂ペーストは従来の手段、たとえばスクリーン印刷、ディッピングなどによって塗布し、付着させる。ついで80~140℃の温度にて仮乾燥させ、その後、ペースト中の溶媒成分を完全に除去するために60~120℃の温度で真空で15~90分間脱溶剤をおこなう。しかる後に、150~250℃の温度にて30~120分間加熱することによって、硬化させ、導電性のエポキシ系熱硬化性樹脂層を形成する。

【0022】かくして本発明の積層セラミックコンデンサ10によれば、上記のような導電性のエポキシ系熱硬化性樹脂層12を設けると、この層12においては、エポキシ系樹脂が硬化剤との反応により架橋した3次元網目構造の硬化物となり、しかも、エポキシ系樹脂のなかでも低い分子量のものを使用するので、架橋密度をさらに向上させることができ、これにより、急激な熱変化を受けても、エポキシ系熱硬化性樹脂層12の応力吸収し、本体から外側に与えられた外力に対して応力吸収でき、その結果、コンデンサ本体2にクラックが発生しなくなり、外部電極5a、6aの剥離も生じなくなった。

【0023】図2の他の積層セラミックコンデンサ10aによれば、コンデンサ本体2の端面に外部電極5a、6aを被覆した場合、その一部をコンデンサ本体2の主面の端にまで延ばしている。図中、両端外部電極5a、6aの間を結ぶ方向をX方向としている。このX方向に関しては、コンデンサ本体2の端面と平行で、かつコンデンサ本体2の厚み方向であって、X方向との直角方向をY方向と定め、さらにコンデンサ本体2の端面と平行で、かつ内部電極3、4の面方向であって、X方向との直角方向をZ方向と定めている。

【0024】そして、その延びた電極層11の端と、コンデンサ本体2の端面との最大厚みの箇所とのX方向にわたる間隔をQとし、さらに同様な規定によるエポキシ系熱硬化性樹脂層12の間隔Pと見て、比率Q/Pを0.25~0.8、好適には0.45~0.6にする以下記の点で好適である。

【0025】すなわち、適度な温度変化や温度サイクルの環境にあっても、上記のように設定することで、電極層11の焼き付けにより、その端部に生じたストレスを、エポキシ系熱硬化性樹脂層12により応力吸収でき、これにより、コンデンサ本体2にクラックが発生しなくなり、外部電極5a、6aが剥離しなくなった。

【0026】

【実施例】(例1)本発明の積層セラミックコンデンサ10において、Agを主材としてガラスリットを含む導電ペーストを5~20μmの厚みで塗布し、乾燥し、焼き付けして電極層11を形成する。ついで、Agペーストをエポキシ系樹脂に分散した導電性樹脂ペーストを電極層11を完全に覆うように20~200μmの厚

みで塗布し、さらに乾燥し、ついで80～120℃の温度にて脱溶剤し、その後、150～200℃の温度で硬化させ、これによってエポキシ系熱硬化性樹脂層12を形成する。つづけてニッケルメッキ層13を電解メッキで形成し、このニッケルメッキ層13の上にスズ系層14を電解メッキで形成し、そして、規格にもとづく全長2.0mmの2012型にした。

【0027】そして、このような積層セラミックコンデンサを作製するに当たって、本発明のようなエポキシ系

熱硬化性樹脂層12と、比較例とする各種の層を形成し、試料No. 1～10とした。ただし、試料No. 7～9にて使用するエポキシ系熱硬化性樹脂層は本発明の試料No. 1、2のものに比べ、分子量が大きく、そして、試料No. 7<試料No. 8<試料No. 9の順にさらに大きくなっている。

【0028】

【表1】

試料 No	熱硬化性樹脂層の材質	固着強度(N)		劣化低下(%)		信頼性
		初期	試験後	劣化	劣化	
1	エポキシ A型(低分子量)	2.64	2.62	0/50	0/50	○
2	エポキシ F型(低分子量)	2.15	2.68	0/50	0/50	○
※ 3	フェノール樹脂	1.98	1.26	0/50	4/50	○
※ 4	アクリル樹脂	1.61	0.92	0/50	6/50	×
※ 5	ポリイミド樹脂	1.72	0.60	0/50	6/50	△
※ 6	シリコン樹脂	1.34	0.35	0/50	12/50	○
※ 7	エポキシ A型(高分子量)	2.26	2.04	0/50	2/50	○
※ 8	エポキシ A型(高分子量)	1.67	1.09	0/50	3/50	○
※ 9	エポキシ A型(高分子量)	1.16	0.30	0/50	17/50	△
※ 10	銀入り電極(150℃焼成)	3.45	3.26	24/50	0/50	○

※印の試料Noは本発明の範囲外のものである。

【0029】これら10種類の試料に対し、温度サイクル耐久性テストと高温負荷テストをおこなった。

【0030】温度サイクル耐久性テストは、-55℃の雰囲気中に30分間保持し、そして、150℃の雰囲気中に30分間保持し、その冷却/加熱サイクルを1000回繰り返す。その状況、ならびに当初の固着強度を測定し、劣化率を算出する。その際に50個の試料を用いて、クラックの発生頻度と外部電極の剥離頻度を測定する。その比率は表に示すように50個

を分母として分子に個数を表す。

【0031】高温負荷テスト(DC×2)については、試料50個を125℃の雰囲気中に置き、そして、1000時間までの劣化状況を調べ、信頼性として3段階に区分した。

試料 No	Q (mm)	P (mm)	Q/P	密着強度 (kg)	密着低下 (個)	何様性
※1 1	0.05	0.50	0.091	0.89	12/50	×
1 2	0.10	0.50	0.25	2.08	0/50	○
1 3	0.20	0.50	0.4	2.69	0/50	○
1 4	0.30	0.50	0.6	2.73	0/50	○
1 5	0.40	0.50	0.8	2.57	0/50	○
※1 6	0.50	0.50	1.0	2.32	4/50	○
※1 7	0.60	0.50	1.2	1.68	19/50	△

※印の試料Noは本発明の範囲外のものである。

